

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 592 063**

②1 N° d'enregistrement national :

**86 18024**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 23 C 14/24.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 23 décembre 1986.

③0 Priorité : DD, 23 décembre 1985, n° WP C 23  
C/285 219.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 26 juin 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : VEB HOCHVAKUUM DRESDEN. — DD.

⑦2 Inventeur(s) : Thomas Lunow, Dietmar Schulze et Rüdiger Wilberg.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Pierre Herrburger (ancienne-  
ment Bert, de Keravenant et Herrburger).

⑤4 Revêtement en matière dure ayant une grande résistance à l'usure et une couleur noire décorative qui lui est propre.

⑤7 a. Revêtement en matière dure ayant une grande résistance à l'usure et une couleur noire décorative qui lui est propre.

b. Caractérisé en ce que, comme couche intermédiaire, une première couche d'un élément des groupes IVa, Va du système périodique des éléments est déposée, puis une couche de nitrure de cet élément et ensuite une couche de carbure du même élément, et comme couche de recouvrement, une couche dure de carbone (C) où sont incorporées des cristallites du carbure de la couche intermédiaire.

c. L'invention concerne un revêtement en matière dure ayant une grande résistance à l'usure et une couleur noire décorative qui lui est propre.

FR 2 592 063 - A1

" Revêtement en matière dure ayant une grande résistance à l'usure et une couleur noire décorative qui lui est propre ".

5 L'invention concerne une couche de revêtement en matière dure possédant une grande résistance à l'usure et une couleur propre noire décorative. Ces revêtements trouvent particulièrement une utilisation pour des travaux de décoration. Comme exemples bien connus, on peut citer les boîtiers de montres et les bracelets, les éléments de commande de biens de consommation et aussi les pare-chocs d'automobiles. Suivant la dureté dont on a besoin, ils peuvent être utilisés aussi pour diminuer l'usure et la corrosion, par exemple sur des outils de coupe et de formage.

15 A côté d'autres solutions connues, par exemples des procédés électrolytiques, ce sont, dans ces derniers temps, en particulier, les procédés de dépôts physiques, tels que par crépitement ou placage ionique qui ont été utilisés. Dans le brevet EP 01 30 754  
20 sont décrits une couche de carbone décorative et un procédé. Suivant ce procédé, il est déposé, par crépitement, une surface en carbone irrégulière dont la couleur propre est noire. Il est prévu de plus une couche protectrice,  
25 en polyméthane par exemple. Il est connu que ces revêtements ont toutefois une adhérence, une dureté et une résistance à la corrosion insuffisantes. D'autre part,

avec des substrats métalliques, il peut se produire, pendant le dépôt du revêtement, des cémentations indésirables. L'utilisation de revêtements de ce genre est exclue, dans une large mesure, pour des buts fonctionnels. Il est  
5 connu par exemple par le brevet japonais 57-200 557 que, pour améliorer l'adhérence de la matière de revêtement, on peut déposer des couches intermédiaires appropriées entre la couche de revêtement et le substrat. Dans  
l'exemple, on mentionne une couche intermédiaire de  
10 titane, et une couche de revêtement en carbure de titane. La couche de revêtement en carbure de titane a une couleur propre gris anthracite. Un noir pur n'est pas réalisable de cette façon.

Le brevet EP-0087836 propose un  
15 revêtement glissant appliqué par un procédé de dépôt chimique et physique, qui est constitué par un mélange de carbone et d'un métal, étant bien précisé qu'il ne se forme pas de carbure. Le métal utilisé est posé aussi sous la forme de couche intermédiaire donnant de l'adhé-  
20 rence. Ces revêtements offrent en particulier de bonnes propriétés de glissement par rapport à l'acier. La dureté du revêtement est relativement faible par rapport à un revêtement en matière dure. Il n'est pas donné d'indication sur sa couleur.

25 Les solutions indiquées donnent chaque fois des solutions partielles spécifiques sans qu'ait été trouvé le "revêtement de matière dure noire" qui résout les problèmes aussi bien décoratifs que fonctionnels.

30 L'invention a pour objet de réaliser un revêtement de matière dure décoratif, noir, et résistant à l'usure pour les substrats qui demandent des températures de dépôt peu élevées.

L'invention a pour objet de mettre  
35 au point un système de revêtement avec utilisation d'un

procédé de revêtement assisté par un plasma, qui comporte comme couche de matière dure noire, des couches intermédiaires et une couche de recouvrement, dans lequel les forces extérieures de pression et de cisaillement sont absorbées sans causer d'accident au revêtement.

Pour arriver à ce résultat, il est proposé, suivant l'invention, un système de revêtement dans lequel est déposée, sur le substrat nettoyé, une couche conférant de l'adhérence, d'un élément des groupes IVa, Va du système périodique des éléments, puis une couche de nitrure du même élément et ensuite une couche de carbure de cet élément. Cette combinaison remplit la fonction d'une couche intermédiaire assurant l'adhérence et la constitution du revêtement de "matière dure" proprement dit. Comme couche de revêtement, on établit immédiatement par-dessus, une matrice dure de carbone où sont incorporés des cristallites de carbure de l'élément formant la couche intermédiaire.

Conformément au but et à l'objectif de l'invention, il est exécuté directement un dépôt de revêtement par le procédé de dépôt de couches, assisté par un plasma. Par suite, les températures de dépôt peuvent être maintenues faibles (moins de 500°C) et, il est possible, mais seulement sous l'effet d'ions, de réaliser une matrice de carbone "dure".

Pour une meilleure compréhension, le système de revêtement est décrit en détail ci-après. Avec les premiers composants des couches intermédiaires, il est réalisé une bonne adhérence aux substrats, la plupart du temps métalliques, de l'application d'une couche d'un élément des groupes IVa, Va du système périodique des éléments (titane, zircon, hafnium, vanadium, niobium ou tantale), et en même temps, de la façon connue, une barrière à la diffusion contre les matières constituantes qui diffuseraient éventuellement de la matière du

substrat, ou aussi, des couches qui seront appliquées. Le titane est le métal qui, en premier lieu, a fait ses preuves, car il permet qu'il se forme facilement des nitrures et des carbures, qui se suivent dans le reste  
5 de la structure du revêtement.

L'épaisseur de ces couches d'élément métallique se situe entre 50 et 500 nm et est déterminée principalement par cet élément lui-même et par le matériau qui forme le substrat.

10 Immédiatement après la formation de la couche de l'élément choisi, c'est-à-dire sans que soit possible la formation d'une couche étrangère, d'oxyde par exemple, s'opère la constitution de la première couche de matière dure, faite de nitrure de l'élément qui est le  
15 premier composant de la couche intermédiaire. Cette couche a pour objet de compenser les tensions qui peuvent apparaître en raison des différences des coefficients de dilatation thermique à l'intérieur du système. De ce fait, il devient possible d'établir la couche de carbure,  
20 relativement épaisse, connue pour sa grande dureté et par sa stabilité thermique, à nouveau à partir de l'élément formant la première couche intermédiaire, sans provoquer des problèmes d'adhérence de la couche intermédiaire qui ne pourraient être résolus qu'en mettant en oeuvre des  
25 températures du substrat relativement élevées. Les épaisseurs de couche nécessaires en fonction de l'élément qui forme la couche intermédiaire et du genre spécial de mise en oeuvre du système de revêtement, se situent à 100 à 1500 nm pour le nitrure et 200 à 3000 nm pour la couche  
30 de carbure.

La dureté élevée de la couche de carbure garantit que la résistance à l'usure de la pièce composite stabilisée par la couche de nitrure sera élevée. Par rapport à une couche de carbure qui serait appliquée  
35 directement sur le substrat ou sur la barrière de diffu-

sion assurant l'adhérence, la force d'adhérence est sensiblement augmentée et une augmentation de l'épaisseur de la couche devient possible sans que l'on ait à craindre un écaillage sous l'effet d'un effort mécanique.

5                   Après avoir formé ce système de couches intermédiaires, - barrière de diffusion, et liaison par adhérence - égalisation des tensions- couche de matière dure - la couche de recouvrement est déposée dans la continuation directe des opérations. Il est essentiel sui-  
10 vant l'invention qu'avec le dépôt de carbone, il soit déposé des cristallites de carbure, dans la proportion de 5 à 30 % en poids de la totalité de la matière formant cette couche. La grosseur des cristallites de carbure sera réglée à un ordre de grandeur de 1 à 15 nm, et leur  
15 répartition dans la matrice de carbone sera, dans une large mesure, homogène. L'action des ions qui provoquent le dépôt d'un carbone dur est importante, et il est souvent parlé, dans des cas de ce genre, de "diamondlike carbon" (carbone analogue au diamant) ou de couches de  
20 IC".

Un perfectionnement technique du revêtement, qui dépend d'une façon déterminante du but visé dans la mise en oeuvre du revêtement et de l'élément utilisé, comprend la formation d'une couche de  
25 revêtement où la teneur en carbone augmente progressivement, sans que l'on renonce à la formation de cristallites de carbure à l'intérieur de la matrice de carbone.

Le revêtement ou le système de revêtements, suivant l'invention présente une couleur  
30 noire décorative, qui est due à la composition spéciale carbure-carbone de la couche de recouvrement. En fonction de cette composition, ainsi que de l'élément formant la couche intermédiaire, il peut être réalisé des couleurs qui vont du noir profond à l'antracite, sans que  
35 les propriétés mécaniques du système de revêtement soient

affectées défavorablement.

Le principal avantage de la solution proposée réside en ce que sa couleur noire décorative est combinée avec la résistance à l'usure du revêtement dur.

5 L'utilisation du procédé PVD (dépôt physique sous forme de vapeur) s'est avéré particulièrement avantageux, car on obtient ici l'avantage de faire agir une température relativement basse pour le dépôt et de ne causer aucune détérioration de la matière du substrat.

10 Quand on utilise le système de revêtement sur des objets sujets à une usure importante, par exemple des outils de coupe et de formage, la couche de recouvrement a de plus cet effet particulièrement avantageux que le carbone présente des propriétés de glissement très bonnes. Sur l'élément "porteur" du revêtement de nitrure-carbure-matière dure qui absorbe les contraintes de pression mécaniques essentielles, la couche dure de carbone apporte un abaissement des valeurs du frottement.

15 20 Quand l'usure augmente, sur un outil par exemple, le système de revêtement suivant l'invention, par rapport aux couches de matière dure connues à revêtements simples, ce nouvel avantage qu'après usure de la couche de carbone dure contenant des cristallites de carbure, la couche de carbure, puis la couche de nitrure agissent

25 comme couches de matière dure.

Exemple de réalisation :

L'invention est décrite ci-après, pour une meilleure compréhension avec référence à deux

30 exemples de réalisation.

Exemple 1 :

Un boîtier de montre-bracelet en acier inoxydable, par exemple X10CrNi 18.10 doit être pourvu d'un revêtement décoratif noir résistant à l'usage.

35 re. Avec un vaporisateur à décharge en arc, on y dépose,

dans une opération PVD le système de revêtement suivant :

Ti	80 nm
TiN <sub>x</sub>	1000 nm
TiC <sub>x</sub>	300 nm
iC-TiC <sub>x</sub>	2000 nm

Pendant toute la durée de l'opération, la vaporisation du titane n'a pas été interrompue et on a simplement fait varier les composants de la réaction, azote et carbone, en modifiant les courants gazeux. Les couches étrangères qui auraient pu, en particulier, contenir de l'oxygène ont été évitées par les conditions du déroulement des opérations. La couche de revêtement présente une proportion de TiC<sub>x</sub> dans la matrice iC d'environ 10 % en poids et donne une couleur noir profond. Cette couche est résistante à l'usure, stable à la transpiration, et n'a aucune tendance à s'écaille même si elle subit des contraintes telles qu'un heurt ou un choc. La dureté se monte à  $HV_{0,02} = 3800 \times 9,8 \text{ Pamm}^{-2}$ . Le coefficient de frottement par rapport à l'acier  $\mu = 0,023$ .

#### Exemple 2 :

Les contraintes importantes subies par les forets hélicoïdaux dans la fabrication des plaques conductrices en matériaux stratifiés renforcés par des fibres est la cause de leur faible durée à laquelle on ne peut remédier que d'une façon peu satisfaisante en utilisant un métal dur. En particulier, les forces de frottement importantes qui apparaissent entre le foret et la matière de la plaque conductrice est la cause de la formation dans le perçage de contours peu nets et mal-propres, car la matière s'attache sur le foret. Les essais faits jusqu'à présent pour protéger les forets de ce genre avec un revêtement en carbid IC appliqué directement sur la pièce de base en métal dur ont échoué parce que le problème d'adhérence n'était pas résolu. Pour supprimer ce défaut, on a établi le système de revêtement suivant :

Ti	50 nm
TiN <sub>x</sub>	1000 nm
TiC <sub>x</sub>	1000 nm
iC-TiC <sub>x</sub>	500 nm

- 5 La dureté du revêtement déposé de cette façon était à HV<sub>50</sub> de  $4500 \times 9,8 \text{ Pamm}^{-2}$ . Le coefficient de frottement a atteint 0,020 par rapport à l'acier. Pour éviter l'écaillage de la couche iC-TiC<sub>x</sub> sur la couche TiC<sub>x</sub>, on a opéré avec une augmentation progressive de la proportion de iC, de sorte qu'il s'est
- 10 formé, à l'intérieur d'une épaisseur de couche de 300 nm, un gradient de C. La couche extérieure possède alors sur 200 nm d'épaisseur, un rapport de mélange homogène comportant 25 % en poids de TiC<sub>x</sub> et 75 % en poids de iC. La
- 15 durée de service des forets hélicoïdaux a pu être nettement augmentée.

RE V E N D I C A T I O N S

1°) Revêtement de matière dure ayant une grande résistance à l'usure, et une couleur noire décorative, constitué d'une couche intermédiaire et d'une  
5 couche de recouvrement, caractérisé en ce que, comme couche intermédiaire, une première couche d'un élément des groupes IVa ou Va du système périodique des éléments est déposée, puis une couche de nitrure de cet élément et en-  
10 suite une couche de carbure du même élément, et comme couche de recouvrement, une couche dure de carbone (iC) où sont incorporées des cristallites du carbure de la couche intermédiaire.

2°) Revêtement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de recouvrement  
15 de la phase carbure de la couche intermédiaire présente, à partir de là, une proportion de carbone au moins partiellement croissante.

3°) Revêtement suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins la couche supérieure  
20 de la couche de recouvrement contient une proportion de carbure qui est d'au moins 5 à 30 % en poids de la quantité totale de substance de cette couche.

4°) Revêtement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les épaisseurs de couche  
25 de l'élément des groupes IVa, Va se monte à 5 à 100 nm, de la couche de nitrure à 200 à 1500 nm, de la couche de carbure de 200 à 3000 nm et de la couche de recouvrement de 100 à 2000 nm.

5°) Revêtement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que comme élément des groupes  
30 IVa, Va, on utilise le titane.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**